

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630397

研究課題名(和文) 超臨界固体電解質触媒反応によるエクセルギー再生産

研究課題名(英文) Development of catalyst nanoparticle for reproduction of exergy

研究代表者

阿尻 雅文(Adschiri, Tadafumi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60182995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの研究により、結晶面制御した酸化セリウムナノ粒子が高い酸素吸蔵能を有することが明らかとなっている。そこで本研究では、この酸化セリウムに金属種をドーピングすることにより一層高い触媒能の実現を目指す。Crイオンを含む原料より水熱合成により酸化セリウムナノ粒子を合成したところ、Crがドーピングしたナノ粒子を合成された。また、その酸素吸蔵能を評価したところ、従来よりも高い吸蔵能を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have shown that facet-controlled CeO₂ nanoparticles had high oxygen storage capacity. In this study, we studied the doping of metal atoms in CeO₂ nanoparticles to improve oxygen storage capacity. By synthesizing CeO₂ nanoparticles with Cr ion in reactant solution, we have synthesized Cr-doped CeO₂ nanoparticles. The Cr-doped CeO₂ nanoparticles showed higher oxygen storage capacity.

研究分野：工学

キーワード：気・液・固・超臨界流体反応操作

1. 研究開始当初の背景

200°C以下の低温排熱の有効利用は、創エネ・グリーンエネルギーの開発と同等あるいはそれ以上のCO₂削減効果が期待される。炭化水素の水蒸気改質のような吸熱反応が進行すれば、未利用の排熱を高品質エネルギーに変換する(エクセルギーの再生産)ことが可能となる。しかし一般に吸熱反応は低温で生じにくく、不可能と考えられてきた。本反応の必要条件となる水の還元(水素生成)と炭化水素の酸化を同時に触媒する材料系(酸素イオン移動性)として、燃料電池で使われる固体電解質や自動車触媒系が想定されるが、反応温度が数百°Cと高く不適であり、より高い活性の触媒が求められる。ナノ触媒高活性化の研究としては、計算科学により(100)面を露出したCeO₂結晶やTiO₂結晶が他の面より高い触媒活性を示すことが予測されているが、ナノ粒子を合成しつつ不安定な面(=活性面)を露出させることは困難と考えられてきた。しかし、最近の申請者らの超臨界場での有機修飾ナノ粒子合成法の研究により、CeO₂(100)面の呈示に初めて成功し、室温付近でも高い酸素イオン移動度を確認した。しかも、予備的試験として、水中で重質炭化水素やリグニンなどの未利用炭化水素資源と反応させたところ、水素生成と炭化水素の酸化分解が同時に進行することがわかった。本触媒は、速度論的に触媒活性は未だ必ずしも十分とは言えないが、より高活性触媒を見いださせれば、燃焼発電、燃料電池等の排熱を利用して燃料改質を行ない、燃料の高発熱量化を達成でき、トータルの発電効率を向上させることができる画期的なプロセスが創出する。

従来も、排熱エクセルギー再生・熱効率向上についての提案はあったが、200°C以下の低温排熱回収については、触媒があつて初めて達成される技術であり、国内外を含め、このような研究は皆無であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、比較的低温での触媒活性を示すことを見出しているCeO₂の性能を一層高めるため、Crなどの金属種をドーピングしたナノ粒子の合成を行うとともに、その酸素吸蔵能の評価を行う。さらに、正八面体と立方体の形状を持つ酸化セリウムナノ粒子を合成して、形状が触媒能に与える影響を評価する。

3. 研究の方法

正八面体の酸化セリウムナノ粒子は、流通式合成装置を用いて合成した。Ce(NO₃)₃とCr(NO₃)₃の混合水溶液(Cr³⁺とCe³⁺の濃度の和は0.01 mol/L) 2 mL/minの流量で高圧ポンプを用いて供給した。これと同時に純水を別の高圧ポンプを用いて8.0 mL/minの流量で供給し、ヒータを通すことで350°C程度まで加熱した。この両者をT字型の混合部で混ぜ

ることで原料水溶液を300°Cに加熱した。混合後、反応溶液は均熱部を通過した後、熱交換器で冷却された。反応時間は1.6秒とした。冷却された反応溶液は背圧弁を通り装置外に排出される。背圧弁は合成圧力を28 MPaに調整した。生成されたナノ粒子は、遠心分離を繰り返すことにより生成した。

一方、立方体酸化セリウムナノ粒子は回分式の反応器を用いて合成した。水酸化セリウムと水酸化クロムの混合懸濁水溶液を回分式反応器に入れ、さらにデカン酸を加えた。デカン酸は、これまでの研究により合成されたセリウム酸化物ナノ粒子の表面に結合し、(100)面を露出させる効果があることが明らかになっている。ヒータを用いて回分式反応器をまず150°Cで20分間加熱した。その後、400°Cで10分加熱することで立方体の酸化セリウムナノ粒子を合成した。合成後は、有機溶媒中で遠心分離することにより未反応の修飾剤を除去した。

合成した生成物はX線回折(XRD)(RIGAKU, SmartLab 9MTP)で結晶構造を解析した。また、ナノ粒子の大きさ、形状及び組成分析は走査透過電子顕微鏡(FE-STEM)(HD2700)を用いて行った。高分解原子像は透過電子顕微鏡(JEOL JEM-2100F)を用いて行った。生成物が有する有機官能基は赤外分光装置(JASCO FT-IR-4200)を用いて解析した。

試料の酸素吸蔵能はBELCAT製熱重量分析計を用いて評価した。500°Cにおいて試料に酸素ないし水素を流し試料の前処理を行った後、100°Cにて酸素と10%のCOを混合したHeを供給し、試料通過後のCO濃度を評価することで酸素吸蔵能を評価した。同じ操作を300, 400, 500°Cでも行い、各温度での酸素吸蔵能を評価した。

4. 研究成果

図1に合成した試料のXRDパターンを示す。

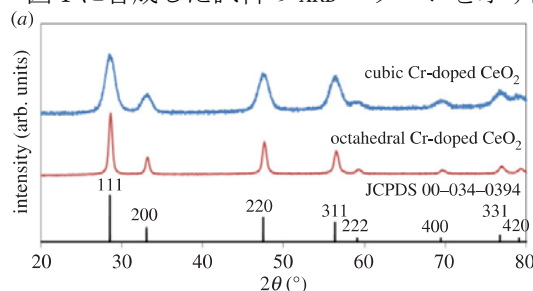


図1 合成したCr-ドーピング酸化セリウムナノ粒子のXRDパターン

これより、いずれの場合も生成物は酸化セリウムナノ粒子であることが確認できた。Scherrerの式を用いて結晶子径を評価すると、正八面体の粒子は14.7 nm、立方体の粒子は5.4 nmであった。また、より詳細にピーク位置を観察すると、正八面体、立方体のいずれもピーク位置は純粋な酸化セリウムの位置よりも広角側に存在していた(図2)。これは、Cr(イオン半径: 0.65 Å)のドーピ

ングにより CeO_2 の結晶格子 (Ce のイオン半径: 1.04 \AA) が縮み、結晶の格子定数が小さくなったためと考える。従って、原料に Cr イオンを共存させることで Cr ドープ酸化セリウムナノ粒子を合成することに成功した。

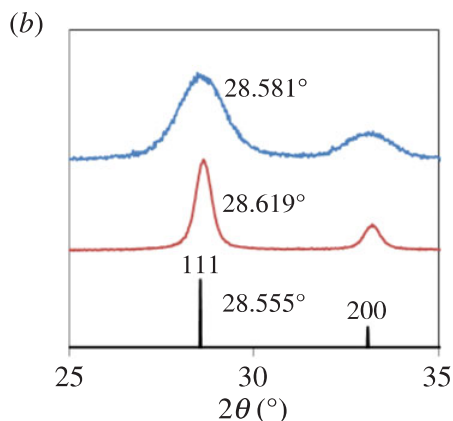


図 2 各 CeO_2 試料の 111 ピーク位置

合成したナノ粒子の形状を TEM, SEM 及び HRTEM により評価した。TEM 像 (図 3) より、正 8 面体のナノ粒子の大きさは $15\text{--}30 \text{ nm}$ 、立方体ナノ粒子の大きさは $5\text{--}8 \text{ nm}$ であることがわかった。

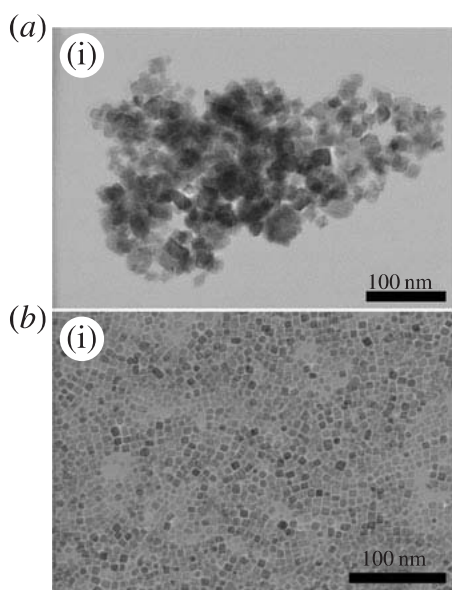


図 3 (a) 正 8 面体、(b) 立方体ナノ粒子の SEM 像

その分布を評価した結果を図に示す。流通式装置で合成した正 8 面体ナノ粒子が大きな粒径分布を持つこと、回分式装置で合成した立方体ナノ粒子が狭い粒径分布を持つことが明らかとなった。透過電子顕微鏡を用いて結晶構造を観察した結果を図 5 に示す。結晶面の間隔が 0.314 nm であることから、この面が $\{111\}$ 面であり、ナノ粒子は (111) 面で終端されていることが明らかとなった。これに対して、立方体ナノ粒子では面間隔が 0.27 nm であり、これは $\{002\}$ 面の面間隔に相

当することから、立方体粒子は (001) 面で終端されることが明らかとなった。

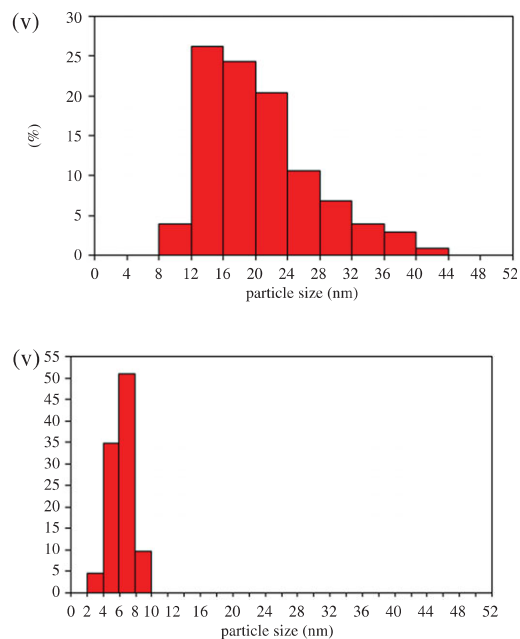


図 4 正 8 面体及び立方体酸化セリウムナノ粒子の粒径分布

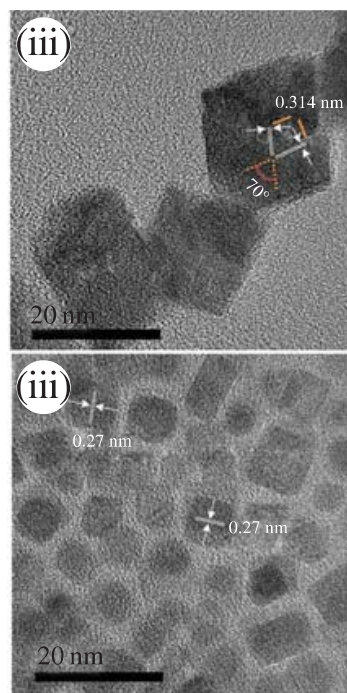


図 5 正 8 面体及び立方体酸化セリウムナノ粒子の透過電子顕微鏡像

以上の粒子形状の評価に続いて、有機分子の存在状態の評価を赤外分光スペクトルにより行った。図 6 に正 8 面体及び立方体酸化セリウムナノ粒子の赤外分光スペクトルを示す。正 8 面体ナノ粒子には 2900 から 2800 cm^{-1} に存在する $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ に対応するバンドはほとんど存在しないが、立方体ナノ粒子には確認できた。また、 $1600\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ の領域に存在する $-\text{COO}$ 基がナノ粒子表面のセ

リウム原子に結合した構造に対応するバンドも、正 8 面体ナノ粒子には存在せず、立方体ナノ粒子には存在した。一方、表面水酸基に対応する $3600\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ のバンドは正 8 面体ナノ粒子に多く存在した。これらの結果は、正 8 面体ナノ粒子は通常の水熱合成を通じて合成され、その表面は水酸基で終端されているが、立方体ナノ粒子は表面にデカン酸が吸着し、表面修飾されていることを示している。

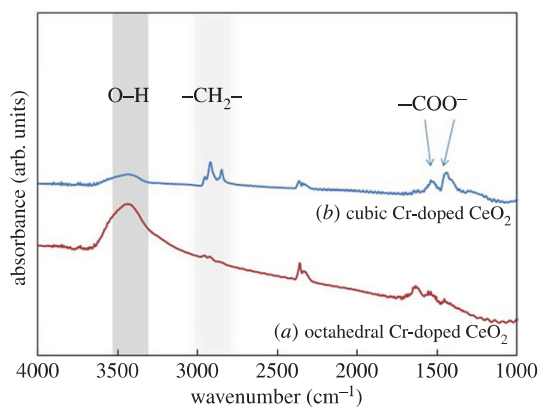


図 6 合成したナノ粒子の FTIR スペクトル

最後に、合成したナノ粒子の酸素吸蔵能を評価した結果を図 7 に示す。正 8 面体、立方体の 2 つの形状を持つ Cr ドープ酸化セリウムナノ粒子の酸素吸蔵能を評価したところ、立方体の形状を持つ酸化セリウムの方が大きな酸素吸蔵能を示すことが明らかとなった。400°C ではその値は $362\ \mu\text{mol-O}_2/\text{g}$ と成っており、これはこれまでに報告されている立方体の酸化セリウムナノ粒子の値 ($90\ \mu\text{mol-O}_2/\text{g}$) よりもはるかに大きな値となっている。その理由として、Cr をドープすることで、酸素吸蔵能が増加したためであると考えられる。

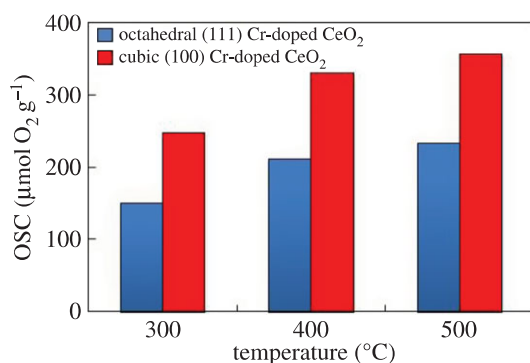


図 7 正 8 面体及び立方体酸化セリウムナノ粒子の酸素吸蔵能

このように、Cr をドープした立方体酸化セリウムナノ粒子を合成することで大きな酸素吸蔵能を実現できた。この酸素吸蔵能はバイオマスの賛歌的分解藩王などにおいて重要な役割を果たすため、本研究で合成したナ

ノ粒子はこのような触媒反応においても大きな活性を持つことが期待できる。今後、これらの粒子を用いた触媒反応評価を行っていききたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① J. Han, XW. Guo, Y. Ito, P. Liu, D. Hojo, T. Aida, A. Hirata, T. Fujita, T. Adschiri, HS. Zhou, MW. Chen, Effect of Chemical Doping on Cathodic Performance of Bicontinuous Nanoporous Graphene for Li-O-2 Batteries, 査読有, *Advan. Energy Mater.*, 6 2016, DOI: 10.1002/aenm.201501870
- ② E. T. Hwang, K. Sheikh, K. L. Orchard, D. Hojo, V. Radu, C. Y. Lee, E. Ainsworth, C. Lockwood, M. A. Gross, T. Adschiri, E. Reisner, J. N. Butt, L. J. C. Jeuken, A Decaheme Cytochrome as a Molecular Electron Conduit in Dye-Sensitized Photoanodes, 査読有, *Advan. Functional Mater.* 25, 2015 DOI: 10.1002/adfm.201404541

[学会発表] (計 4 件)

- ① T. Adschiri, Continuous production of nanoparticles by supercritical hydrothermal synthesis, -Energy Materials, Catalysis, 2D/3D Printing, Hybrid Materials-, 13th International Workshop on Water Dynamics, Hydrogen in the Earth and Fluid Behaviors, 2016 年 3 月 17 日 仙台 東北大学工学部中央棟 大会議室

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿尻 雅文 (ADSCHIRI, Tadafumi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号: 60182995